

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日
Date of Application:

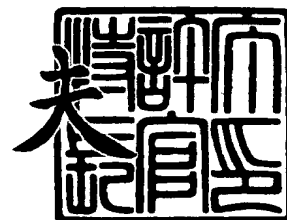
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 7 1 0 3 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 7 1 0 3 1]

出 願 人 株式会社リコー
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



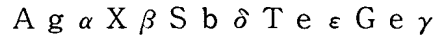
【書類名】 特許願
【整理番号】 0306963
【提出日】 平成15年10月30日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 G11B 7/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 【氏名】 安部 美樹子
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 【氏名】 譲原 肇
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 【氏名】 出口 浩司
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 【氏名】 鈴木 栄子
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 【氏名】 三浦 裕司
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 【氏名】 山田 勝幸
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 【氏名】 鳴海 慎也
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 【氏名】 木邊 剛
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 【氏名】 谷口 賢史
【特許出願人】
 【識別番号】 000006747
 【氏名又は名称】 株式会社 リコー
 【代表者】 桜井 正光
【代理人】
 【識別番号】 100094466
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 友松 英爾
 【電話番号】 03-3226-4701
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 10391
 【出願日】 平成15年 1月17日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 007777
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0010869

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

案内溝が設けられた透明基板上に、少なくとも第一保護層、下記の組成式で示される材料からなる記録層、第二保護層、反射層を有する相変化光記録媒体に対し、照射光パワー密度 $15 \sim 22 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ 、照射光ビーム線速度 $8 \sim 12 \text{ m/s}$ の条件で初期化することを特徴とする初期化方法。



式中、XはGa、In、Tl、Pb、Sn、Bi、Cd、Hg、Mn、Dy、Cu、Auから選ばれた少なくとも1種の元素であり、 α 、 β 、 δ 、 ϵ 、 γ は原子%であって、次の要件を満足する。

$$\alpha + \beta + \delta + \epsilon + \gamma = 100$$

$$0 \leq \alpha \leq 2$$

$$0 \leq \beta \leq 10$$

$$60 \leq \delta \leq 80$$

$$0 \leq \epsilon \leq 30$$

$$1 \leq \gamma \leq 10$$

α 、 β の少なくとも一方が0よりも大きい場合には、

$$5 \leq \alpha + \beta + \gamma \leq 9$$

【請求項 2】

記録層の膜厚が $8 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の初期化方法。

【請求項 3】

相変化光記録媒体が、記録層と第一保護層との間及び／又は記録層と第二保護層との間に、酸化ジルコニウム (ZrO_2) を必須成分として含む酸化物層を有するものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の初期化方法。

【請求項 4】

酸化物層の主成分が酸化ジルコニウムであることを特徴とする請求項 3 記載の初期化方法。

【請求項 5】

酸化物層に、酸化チタンが含まれることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の初期化方法。

【請求項 6】

酸化チタンの含有量が、酸化物層材料全体の 60 モル%以下であることを特徴とする請求項 5 記載の初期化方法。

【請求項 7】

酸化物層に、更に希土類酸化物又はベリリウムを除く II a 族の酸化物を含むことを特徴とする請求項 3 ～ 6 の何れかに記載の初期化方法。

【請求項 8】

希土類酸化物又はベリリウムを除く II a 族の酸化物の含有量が、酸化ジルコニウムに対して $1 \sim 10$ モル%の範囲にあることを特徴とする請求項 7 記載の初期化方法。

【請求項 9】

酸化物層の膜厚が、 $1 \sim 20 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 3 ～ 8 の何れかに記載の初期化方法。


【請求項 10】

初期化用照射光ビームのスポットサイズが $200 \mu\text{m}^2$ 以下で、光源出力が $0.7 \sim 2.5 \text{ W}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 の何れかに記載の初期化方法。

【請求項 11】

初期化用照射光ビーム線速度を、記録層の結晶化限界速度に対して $\pm 2 \text{ m/s}$ の速度範囲内とすることを特徴とする請求項 1 ～ 10 の何れかに記載の初期化方法。

【請求項 12】



楕円状のビーム形を有する初期化用照射光ビームの送り幅が、楕円長軸方向のレーザーポットサイズ（半値幅）の $1/n$ 以上、 $(n-1)/n$ 以下（但し $n \leq 5$ ）を基準に設定され、また、同一部分が複数回重複して照射されないようにすることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 の何れかに記載の初期化方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】相変化光記録媒体の初期化方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、3.5～14 m/s という広い線速度範囲で記録可能な相変化光記録媒体の最適初期化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、情報量の増大に伴い高密度でかつ高速に大量のデータの記録・再生ができる記録媒体が求められている。光ビームを照射し情報の記録・再生を行う相変化光記録媒体、特に相変化光ディスクは、信号品質に優れ高密度化が可能であり、また1ビームオーバーライトが容易なことから高速アクセス性に優れた記録媒体である。

このような相変化光ディスクは一般的に、レーザー光の走査を案内する凹状の案内溝が形成された光透過性基板上に、少なくとも第一保護層、非晶質相と結晶相の可逆的相変化をする相変化記録層、第二保護層、金属からなる反射層がこの順に設けられ、更に反射層上に樹脂保護層が設けられた構造となっている。貼り合わせ型光ディスクの場合は、前記構造を一方に用いるか、又は両方に用いて、接着層を介し貼り合わせた構造となっている。データが記録された光ディスクの再生には、通常、記録層の非晶質相－結晶相間の可逆的相変化現象に伴う反射率差又は反射光位相差が利用され、結晶状態が未記録・消去状態とされている。

【0003】

上記構造は一般にスパッタリング法、真空蒸着法などによる真空プロセスを経て成膜され、このようにして成膜される記録層の成膜直後の状態、即ち、a s - d e p o (アズ・デポ) 状態は非晶質である場合が多い。そのため「初期化」と呼ばれる記録層を結晶化する工程が設けられる。この工程を設ける理由は、a s - d e p o 状態の非晶質の記録層は、オーバーライト記録により形成される非晶質状態(マーク)と異なり、結晶化に要する時間が非常に長いからである。これは a s - d e p o 状態の記録層には結晶核が殆どないことが原因と考えられている。

一方、相変化光ディスクの記録原理は以下の通りである。

記録層の非晶質相／結晶相への切り替えは3つの出力レベルでパルス化された集束レーザービームが用いられる。この際、最も高い出力レベルは記録層の溶融に使用され、中間の出力レベルでは融点直下、結晶化温度よりも高い温度まで記録層を加熱するのに使用し、また最も低いレベルは記録層の加熱又は冷却の制御に使用される。最も高い出力レベルのレーザーパルスにより溶融した記録層は、続く急冷により非晶質ないしは微結晶となって反射率低下が起こり、記録マークとなる。また、中間出力のレーザーパルスでは全て結晶質となり消去が可能となる。このように出力レベル間で書込みレーザーパルスを変化させることにより記録層に交互に結晶領域と非晶質領域を作成することができ、情報が記録される。

【0004】

ところで、このような製造プロセス／記録方式によりデータが記録された光ディスクの実際の記録特性は、概ね記録層材料自体の特性に大きく依存することが多い。記録層材料の特性を表す物性値の代表的なものに、組成比、融点、結晶化温度、光学定数などがあるが、これ以外に本発明者らが経験に基づき考案／定義した値として「結晶化限界速度」というものがある。

この「結晶化限界速度」とは、回転する光ディスクに一定パワーのDC光を照射し、光ディスク反射率の照射光ビーム線速度(光ディスク回転速度)依存性を評価したとき、図1に示すような反射率の急激な低下が始まる時の線速度のことを意味する。これは「一定パワーのDC光」を前記記録原理における中間出力パルス(消去パルス)に見立て、記録／再生系の照射光ビームの線速度を上昇させた時にどの線速度まで結晶化(消去)が可能であるかについて着目した評価方法である。図1を例にとると、線速度が記録層の結晶化限界速度(図中太線)以上では反射率低下が起り、満足な結晶化(消去)が実現されてい

ないことを意味している。そのため従来、初期化やオーバーライト（正確には消去パルス）の照射光ビームの線速度は、良好な消去比を得るためには、記録層の結晶化限界速度よりも十分遅い線速度領域で行うことが望ましいとされてきた。

【0005】

ところが本発明の対象とする記録可能最低線速度が 3.5 m/s で、記録可能最高線速度が 14 m/s という広線速度領域で記録可能な相変化光記録媒体の場合には、低線速記録における記録特性も十分満足する高線速記録媒体を設計する必要があったため、この記録層の結晶化限界速度を、高線速記録時の線速度 (14 m/s) よりも 4 m/s 程度遅い 10 m/s 近傍に設計しなければならなかった。そして従来通り、記録層の結晶化限界速度よりも十分に遅い線速度領域で初期化を行い、記録線速度 14 m/s でオーバーライト記録を行って特性を評価したところ、繰り返し記録初期（オーバーライト回数が1回から10回程度まで）の消去率が低く、初期化後安定した消去率を得るまでに、書換えを何回か繰り返さなければならぬという不具合が生じた。

このような繰り返し記録初期の消去率低下の原因は明らかでないが、上記の事実を基に推測すると、恐らく初期化後の記録層の結晶状態と非晶質マークをオーバーライト消去により再形成した結晶状態とが異なるため反射率の不均一が生じ、その結果ジッター増大が生じてしまったのではないかと考えられる。（一方でオーバーライト回数が10回程度以降で消去率が安定する理由は、オーバーライト回数10回までに初期化後の結晶状態が全て非晶質マークをオーバーライト消去した後の結晶状態へ移り、反射率が均一になるためと考えられる。）

そのため、初期化後の反射率とオーバーライト後の反射率（初回に記録されたマークをオーバーライト消去により再形成した結晶の反射率）を等価にし、繰り返し記録初期の記録特性改善を行うことが必須の課題となっていた。

【0006】

なお、オーバーライト回数が数回程度までの間に見られるジッター値の増大を抑制する相変化光記録媒体、及び、該光記録媒体の初期化方法に関する従来技術としては以下の特許文献1～14があるが、特許文献1～8には、具体的な初期化条件／方法（パワー密度、線速度など）の記述がなく、特許文献9～14には、初期化方法に関する記載はあるものの、初期化条件が本発明と異なるか又は広範囲すぎて、本発明が対象とする線速度 $3.5 \sim 14 \text{ m/s}$ 範囲でレーザー光を照射して情報の記録／再生を行うような相変化光記録媒体の初期化条件には適していない。

【0007】

特許文献1：初期化後の記録層の結晶化の割合 Z が $0.37 \leq Z \leq 0.46$ の範囲にある相変化光記録媒体。

特許文献2：金属粒子を誘電体中に分散させた混合膜からなり、記録層の結晶粒子サイズを制御する作用を有するシード層を設けた相変化光記録媒体。

特許文献3：ディスクを回転させ、該回転方向に対して直角方向に幅広であり、かつ該回転方向に対し2個以上のピークパワーレベルをもつ光ビームを照射することで、オーバーライト100回以上後の記録層の結晶粒径の平均値に対して、初期化後の結晶粒径の平均値を2倍以内とした相変化光記録媒体。

特許文献4：記録層が溶融するパワーレベルと結晶化するパワーレベルのレーザー光を交互に照射する工程と、最後に記録層が結晶化するパワーレベルのレーザー光照射する工程からなり、初期化直後の結晶状態と、数十回記録・消去を行った後の結晶状態が同様である初期化方法。

特許文献5：初期化後の記録層の結晶粒最大幅が、 $50 \sim 500 \text{ nm}$ である相変化光記録媒体。

特許文献6：初期化後の記録層の結晶化の割合 Z が $0.50 \leq Z \leq 0.85$ の範囲にある相変化光記録媒体。

特許文献7：スパッタ直後の非晶質状態が近距離秩序を有し、結晶化後の結晶粒径に対する固数分布が複数の極大を有する相変化光記録媒体。

特許文献 8：初期化後の結晶粒の最大幅が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ となるような初期化方法。

【0008】

特許文献 9：初期化に用いるレーザー光のビームスポット形状が記録膜面上で長円形となるようにビームを成形し、更にこの長円スポットの長軸方向を記録トラック方向に対してほぼ直角になるように配置した状態でビームを照射し、記録層の少なくとも一部を少なくとも一度は融解する初期化方法。

特許文献 10：成膜直後の非晶質を改質処理後、初期化を行う方法。

特許文献 11：初期化後の記録は少なくとも 2 回のオーバーライトにより行う方法。

特許文献 12：初期化に用いるレーザー光の強度分布（トラックに対して垂直方向の分布）を、最大強度の半値幅のそれぞれの最端部から 10% までの部分の平均強度を半値幅の平均強度より小さくする初期化方法。

特許文献 13：光記録媒体にパワー密度 P ($\text{mW}/\mu\text{m}^2$) が $1.0 \leq P \leq 5.0$ かつ照射時間 T (μsec) が $1 \leq T \leq 100$ であるレーザー光を照射する初期化方法。

特許文献 14：レーザー光の焦点が光記録媒体の記録層位置から外れた状態で、 7 m/s 以上の線速度でレーザー光を照射する初期化方法。

【0009】

【特許文献 1】特開平 10-55539 号公報

【特許文献 2】特開平 10-106027 号公報

【特許文献 3】特開平 10-112065 号公報

【特許文献 4】特開平 11-144336 号公報

【特許文献 5】特開 2000-195111 号公報

【特許文献 6】特開 2000-195113 号公報

【特許文献 7】特開 2000-343826 号公報

【特許文献 8】特開 2002-133711 号公報

【特許文献 9】特開平 9-212918 号公報

【特許文献 10】特開平 10-241211 号公報

【特許文献 11】特開 2001-126265 号公報

【特許文献 12】特開 2000-195112 号公報

【特許文献 13】特開 2000-313170 号公報

【特許文献 14】特開 2001-283477 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

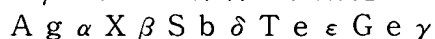
本発明は、記録可能最低線速度が 3.5 m/s 、記録可能最高線速度が 14 m/s という広い線速度範囲において記録可能な相変化光記録媒体の最適初期化方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題は、次の 1) ～ 12) の発明（以下、本発明 1 ～ 12 という）によって解決される。

1) 案内溝が設けられた透明基板上に、少なくとも第一保護層、下記の組成式で示される材料からなる記録層、第二保護層、反射層を有する相変化光記録媒体に対し、照射光パワー密度 $15 \sim 22 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ 、照射光ビーム線速度 $8 \sim 12 \text{ m/s}$ 、照射光ビーム送り幅 $10 \sim 50 \mu\text{m}/\text{r}$ の条件で初期化することを特徴とする初期化方法。



式中、X は Ga、In、Tl、Pb、Sn、Bi、Cd、Hg、Mn、Dy、Cu、Au から選ばれた少なくとも 1 種の元素であり、 α 、 β 、 δ 、 ϵ 、 γ は原子%であって、次の要件を満足する。

$$\alpha + \beta + \delta + \epsilon + \gamma = 100$$

$$0 \leq \alpha \leq 2$$

$$0 \leq \beta \leq 10$$

$$60 \leq \delta \leq 80$$

$$0 \leq \epsilon \leq 30$$

$$1 \leq \gamma \leq 10$$

α 、 β の少なくとも一方が0よりも大きい場合には、

$$5 \leq \alpha + \beta + \gamma \leq 9$$

2) 記録層の膜厚が8～20 nmの範囲にあることを特徴とする1)記載の初期化方法。

3) 相変化光記録媒体が、記録層と第一保護層との間及び／又は記録層と第二保護層との間に、酸化ジルコニウム (ZrO_2) を必須成分として含む酸化物層を有するものであることを特徴とする1)又は2)記載の初期化方法。

4) 酸化物層の主成分が酸化ジルコニウムであることを特徴とする3)記載の初期化方法。

5) 酸化物層に、酸化チタンが含まれることを特徴とする3)又は4)記載の初期化方法。

6) 酸化チタンの含有量が、酸化物層材料全体の60モル%以下であることを特徴とする5)記載の初期化方法。

7) 酸化物層に、更に希土類酸化物又はベリリウムを除くIIa族の酸化物を含むことを特徴とする3)～6)の何れかに記載の初期化方法。

8) 希土類酸化物又はベリリウムを除くIIa族の酸化物の含有量が、酸化ジルコニウムに対して1～10モル%の範囲にあることを特徴とする7)記載の初期化方法。

9) 酸化物層の膜厚が、1～20 nmであることを特徴とする3)～8)の何れかに記載の初期化方法。

10) 初期化用照射光ビームのスポットサイズが $200 \mu m^2$ 以下で、光源出力が0.7～2.5 Wであることを特徴とする1)～9)の何れかに記載の初期化方法。

11) 初期化用照射光ビーム線速度を、記録層の結晶化限界速度に対して $\pm 2 m/s$ の速度範囲内とすることを特徴とする1)～10)の何れかに記載の初期化方法。

12) 楕円状のビーム形を有する初期化用照射光ビームの送り幅が、楕円長軸方向のレーザスポットサイズ(半値幅)の $1/n$ 以上、 $(n-1)/n$ 以下(但し $n \leq 5$)を基準に設定され、また、同一部分が複数回重複して照射されないようにすることを特徴とする1)～11)の何れかに記載の初期化方法。

【0012】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

相変化光記録媒体の記録層の初期化後の結晶状態は初期化方法に大きく依存する。初期化とオーバーライト消去では用いる照射光のスポットサイズ(ビーム径)も違えば、出力パワーや送り幅も異なるため実際の光記録媒体への熱の伝わり方が大きく異なり、単純に線速度を調整するだけでは上記課題を解決することはできなかった。

そこで初期化後の反射率とオーバーライト後の反射率を等価にするために様々な初期化条件の検討を重ねた結果、特定の相変化光記録媒体に対し、特定の条件下で初期化を行えば繰り返し記録初期の消去率が向上することを突き止めた。

即ち、相変化光記録媒体としては、レーザー光の案内溝が設けられた透明基板上に、少なくとも第一保護層、非晶質相と結晶相の可逆的相変化をする上記本発明1に記載した組成式で示される材料からなる記録層、第二保護層、反射層から構成されたものを用いる。また、反射層にAgを含み、第二保護層に硫黄を含む場合には、Agの硫化反応による反射層の劣化を防止するため、両層の間に硫化防止層を設けることが望ましい。

【0013】

レーザー光を線速3.5～14 m/sという広い範囲で照射して情報の記録／再生を行うことができる相変化光記録媒体を実現するには、Sb、Teを主要構成元素とし、これに必須元素としてGe、Agを含み、更にX(Ga、In、Tl、Pb

、S n、B i、C d、H g、M n、D yから選ばれた少なくとも1種の元素)が添加された記録層材料を用いる必要がある。この記録層材料は広線速度記録を実現するだけでなく、本発明1及び本発明10～12の初期化方法によって、初期化後反射率とオーバーライト後反射率の不均一性を解消し易い記録層材料であることが確認されている。

以下に、各元素の最適組成範囲について述べる。

S bとT eのモル比が7:3であるS b₇₀T e₃₀近傍組成のS b-T e二元系合金は、オーバーライトによる組成偏析が起こり難く繰り返し記録特性に優れた相変化記録材料である。S bとT eの配合比を変えることで結晶化限界速度を調整することが可能であり、S b比率を高くすると結晶化限界速度が速くなり転送速度を高速にすることができる。本発明の対象となる相変化光記録媒体においては、S bの最適組成範囲は、 $60 \leq S b \leq 80$ (原子%)である。

【0014】

本発明で用いるA g α X β S b δ T e ϵ G e γ は、その殆どがS b-T eであるから、S b-T eが母体材料で、その他のA g、X、G eは添加元素の役割を担うとみる事ができる。本発明者らは、これら添加元素の総量に着目し、ディスク特性との関係を調べたところ、 $5 \leq \alpha + \beta + \gamma \leq 9$ を満足する範囲が望ましい事を見出した。即ち、A gとXとG eの総量(以下、添加総量)が多過ぎると初期のディスク特性、特にジッターが悪くなり、添加総量が小さ過ぎると保存信頼性が悪くなる事が明らかになった。これは添加総量が多いと母体材料であるS b-T eへの影響が大きくなって相変化現象に悪影響を及ぼし、少ないとS b-T e自体の性質が顕著になってS b-T eの問題点である保存信頼性の劣化が顕著になる為と思われる。

【0015】

G eはG a程には結晶化温度を上げずに少量の添加で相変化光記録媒体の保存信頼性を飛躍的に向上させることができるため、必須の添加元素である。

またG aは少ない添加量で結晶化限界速度を速くすることができ、記録層材料の結晶化温度を高める効果を持つことから、マークの安定性に優れた光記録媒体を提供することが可能である。しかし、G aの添加量が多すぎると結晶化温度が高くなり過ぎ、初期化時に均一で高い反射率の結晶状態を得ることが難しくなるためG aの組成範囲は、10原子%以下とすることが好ましい。

I nもG aと同様の効果を持つが、G a程には結晶化温度を高くしないので、初期化の問題を考慮した場合、G aを補う元素として用いると有効である。

更にG a、I n以外に、T l、P b、S n、B i、C d、H gにも結晶化限界速度を速くする効果がある。

【0016】

これらの元素を添加することにより、結晶化限界速度が速くなる理由は不明であるが、仮にS b-T e合金の結晶化が促進されることに依るならば、これらの元素の中でもS bと同じ価数を取り易いG a、I n、B iはより好ましく、またS bに最も原子番号が近くS bとの親和性が高いと思われるS nも好ましい。

しかし、添加量が多すぎると再生光劣化や初期ジッターの劣化を引き起こすことが予想されるため、組成範囲は何れも10原子%以下とする必要がある。

また、本発明者らの種々の添加元素の調査により、M nやD yについてもI nと同様の効果を奏することが分っており、特にM nは結晶化速度を速め、かつ、G e添加量をそれほど増やす必要のない保存信頼性にも優れた添加元素であることも分っている。

また、上記添加元素と共に、C u及び/又はA uを含有させることが望ましい。これらの元素は保存信頼性に効果のある添加元素であることから、上記添加元素と共に適当に組み合わせることにより所望の広線速度光記録媒体を実現し、かつ初期化後反射率とオーバーライト反射率の不均一性を解消し易い記録材料を設計することができる。

【0017】

また、記録層の膜厚は8～20nmの範囲が望ましい。8nmより薄いと繰り返しオーバーライトによる記録特性の劣化が著しくなる。20nmより厚いと、記録層の均一な初

期化が行い辛くなり、また、光透過率が不十分となるため高反射率が得られず変調度も低下してしまう。好ましい記録層の膜厚は、10～17 nm、より好ましくは10～12 nmの範囲である。

更に、成膜条件によっても記録層の初期化直後の非晶質状態（a s - d e p o 状態）は変化する。a s - d e p o 状態では基板上で原子はより乱雑に配列しており、その乱雑さが大きいほど初期化に必要な時間が長くなり所望の結晶状態を得ることが困難となる。しかし低ガス圧、高電圧でのスパッタリングでは、基板上に飛来するスパッタ粒子は通常の場合の場合に比べて大きな運動エネルギーを持っていると考えられ、ある程度の秩序性を持った配向膜が形成され易く、初期化後に所望の結晶状態を得易い。従って、記録層の成膜に際し、低ガス圧、高電圧でのスパッタリング方法を採用することが好ましい。

【0018】

更に、上記のような記録線速度が3.5 m/s～14 m/sという広い線速度領域で記録可能な相変化光記録媒体においては、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）を必須成分として含む酸化物層を、記録層に接するように、即ち記録層と第一保護層との間及び／又は記録層と第二保護層との間に設けると、初期化不良が一層改善される傾向があることが分った。これは ZrO_2 を含む酸化物層が、従来保護層として用いられている $ZnS-SiO_2$ に比べて熱伝導率が低いため、初期化のエネルギーが記録層に効率よく吸収され、エネルギー不足による初期化不良を解消するためと考えられる。従って、酸化物層中の酸化ジルコニウムの含有比が高くなるにつれ、その効果は高くなる。

特に本発明4のように、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）を必須成分として含む酸化物層の主成分が酸化ジルコニウムである場合には、酸化ジルコニウムの特性が酸化物層の特性として大きく反映され、更に効果的である。なお、本発明4において「主成分が ZrO_2 である」とは、酸化物層を構成する材料のうち ZrO_2 の含有比が最も高いことを意味する。

このような効果は、該酸化物層を例えば1 nm程度設けた場合でも期待することができる。初期化不良の改善は、酸化物層中に含まれる酸化ジルコニウムの含有比を上げる以外に、膜厚を厚くすることでも達成できる。しかし一方で、膜厚が厚くなると記録媒体の保存信頼性が劣化する不具合が生じてしまうため、酸化物層の膜厚は1～20 nm程度、好ましくは2～6 nm程度に薄くして保存信頼性の劣化を防止することが望ましい。

【0019】

また、 ZrO_2 を主成分とする酸化物層には ZrO_2 以外に酸化チタンを含むことが望ましく、更には希土類酸化物又はベリリウムを除くIIa族の酸化物を含むことが望ましい。これは、酸化チタンを添加することで酸化物層の熱伝導率を更に低下させることが可能であり、また光学特性の調整や信頼性劣化の低減にも効果的であること、一方、希土類酸化物又はベリリウムを除くIIa族の酸化物に関しては ZrO_2 の温度に対する体積変化を小さくする効果があり、初期化や記録時の温度変化に対する安定性を向上させることなどがその理由である。

このような効果を得る為には、酸化チタンの含有量は酸化物層材料全体の60モル%以下とすること、希土類酸化物又はベリリウムを除くIIa族の酸化物の含有量は ZrO_2 に対して1～10モル%とすることが望ましい。酸化チタンの含有量は必ずしもこの範囲に限定はされないが、60モル%を超えると ZrO_2 を含む酸化物層の効果が不明瞭となることから上記範囲が適している。また、好ましい希土類酸化物又はベリリウムを除くIIa族の酸化物としては、Y、Mg、Caなどの酸化物が挙げられる。 ZrO_2 にY、Mg、Ca等の酸化物を固溶させただけの酸化物層の場合、記録媒体の保存信頼性劣化が顕著となるため、 TiO_2 などの酸化物と併用して添加することが望ましい。

【0020】

次に、上記のような光記録媒体の初期化は、照射光パワー密度15～22 mW/ μm^2 、照射光ビーム線速度8～12 m/sという特定の初期化条件で行う必要があり、これにより前記課題を解決し繰り返し記録初期の特性が良好な相変化光記録媒体を得ることができる。

この初期化条件は、従来の初期化条件に比べて照射光パワー密度を高くし、照射光ビーム線速度を速くしたことが特徴である。このうち照射光パワー密度については、高線速記録用に結晶化限界速度の速い記録層材料を用いると、記録層材料の結晶化限界速度が速くなるにつれて初期化し難くなる傾向が見られたため、高出力の初期化パワーが必要であったこと、また、高出力の初期化パワーでも、線速度、送り幅が一定の場合、図2に示すようにパワー密度が $1.5 \sim 2.2 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ の範囲で初期化を行うと繰り返し記録初期の特性（特にDOW1特性：オーバーライト回数1回目の記録特性）が一層改善されることなどから決定した。

【0021】

一方、初期化用照射光ビーム線速度については、図3に示すように照射光ビームのスポットサイズと、照射光ビームの送り幅を一定にし、記録線速度 14 m/s におけるDOW1特性の線速度依存性を調査したところ、各出力パワーにおいて照射光ビーム線速度が速いほどDOW1特性が改善される傾向が見られ、また、線速度が $8 \sim 12 \text{ m/s}$ 付近で最も高い改善効果が得られたことから決定した。

照射光パワー密度に関しては、これらの条件から外れる場合、十分な初期化を行える照射光パワーを印加した場合には複数のトラックに熱が蓄積されるため温度が必要以上に上がってアモルファス化が引き起こされ、また十分過ぎる場合はディスク全体にダメージを与えてしまう。

一方、照射光ビーム線速度に関しては、（図3には示されていないが）本発明の対象とする結晶化限界速度が 10 m/s 近傍の記録材料を 12 m/s を超えた照射光線速度で初期化すると、満足な結晶化が行われず初期化不良となってしまう。

【0022】

本発明10～12は、更に好ましい初期化条件に関するものである。

例えば相変化光記録媒体が円盤状のディスクである場合、初期化工程は、ディスク半径方向に長い楕円状のレーザビームを照射しながら一定の線速度でディスクを回転させ、更に該楕円状のレーザビームの長軸方向のスポットサイズ（半値幅）よりも短い送り幅でビームを半径方向に移動させて徐々に記録層をアニールし結晶化する方式を採用する。

初期化に用いる光源としては、半導体レーザー、ガスレーザー等各種のものを使用できるが、大型LD（半導体レーザー）を用いた初期化は、膜の均質性、ディスク信号特性、生産性の点で優れることから好ましい。この場合、現在開発されているLDの最大出力限界値が 2.5 W 程度である現状を考慮すると、本発明1で規定する照射光パワー密度を安定に維持して初期化を行うためには、初期化に用いる光源のサイズ（面積）を $200 \mu\text{m}^2$ 以下とすることが望ましく、例えばスポットサイズ $75 \mu\text{m}^2$ の光源を用いてビーム出力を 1.3 W 程度に設定すれば、ビームプロファイルが均一で安定した照射光を得ることができる。なお、スポットサイズの下限は特に限定されないが、小さ過ぎると初期化に要する時間が長くなり生産性が低下するため、LDの出力に応じた適当なサイズを選択することが望ましい。

【0023】

また、本発明が対象とするような線速度 $3.5 \sim 14 \text{ m/s}$ の広線速度領域で記録可能な相変化光記録媒体に伴う初期化後反射率とオーバーライト後反射率の不均一性の問題に関しては、一般に、初期化の照射光ビーム線速度を、対象とする記録層材料の結晶化限界速度に対して $\pm 2 \text{ m/s}$ の範囲内で設定することにより解決可能であり、更には $0 \sim 1 \text{ m/s}$ 近傍の速い線速度での改善効果が最も高いことを確認した。記録層材料の結晶化限界速度に対して 2 m/s を超える速い照射光ビーム線速度で初期化を行うと満足な結晶化が実現されず、また、 -2 m/s よりも遅い照射光ビーム線速度で初期化を行うと、初期化プロセスに時間がかかり実用的でないばかりか初期化後の反射率とオーバーライト後の反射率不均一性の問題を解消し難くなることも確認された。

【0024】

照射光ビーム送り幅については、楕円ビームの短軸方向を円周方向と一致させ、光ディスクを回転させながら短軸方向に走査すると共に、1周（1回転）毎に長軸（半径）方向

に移動させて全面初期化を行う。この場合、1回転当りの半径方向の移動距離（送り幅）は「初期化むら」が起らないようにビーム長軸よりも短かく設定する必要があるが、このときディスクの同一半径部分があり多数回重複して照射されないように初期化を行うと、生産性が向上するだけでなく、ディスク半径方向のエネルギー分布に由来する初期化の不均一性が回避され、また記録線速度 14 m/s における DOW 1 特性も改善できることが分った。

図 4 は照射光ビーム線速度を一定とし、各照射光パワー密度において記録線速度 14 m/s における DOW 1 特性の照射光ビーム送り幅依存性（短軸方向のスポットサイズ（半値幅）は $1\ \mu\text{m}$ とした）を示したものであるが、各パワー密度（或いは長軸方向のスポットサイズ径）において送り幅が大きいほど DOW 1 特性が改善される傾向が明らかになった。

【0025】

ディスクの同一半径部分を重複して照射せずに初期化を行うためには、照射光ビーム送り幅とビーム長軸を等しくする必要がある。しかし実際は照射光ビームがビームプロファイルを持つため、ビーム端で十分な照射光パワー密度が得られず、初期化後のディスク反射率が半径位置に依ってばらついてしまうこと（初期化むら）が懸念される。そのため、好ましくは楕円状のビーム形を有する初期化用照射光ビームの送り幅を、 n を整数として楕円長軸方向のレーザスポットサイズ（半値幅）の $1/n$ 以上、 $(n-1)/n$ 以下に設定する。また重複する場合（ n が 1 でない場合）は、図 4 より送り幅が大きいほど DOW 1 特性が改善される傾向があることから、 $n \leq 5$ 程度に設定すると良い。なお、「ビーム長軸長の整数分の 1」を基準とするに当り、文字通り整数分の 1 である必要はなく、整数分の 1 からビーム長軸長に対して $\pm 5\%$ 程度の誤差は差し支えなく、このような場合も本発明の実施の態様に包含される。

一方、円盤状ディスク以外の形状の場合も同様に同一部分があり多数回重複して照射されないよう初期化を行うとよいが、円盤状ディスク以外の形状の場合は、その形状により適宜工夫する必要がある。

【0026】

本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

図 5～7 は本発明における実施形態の構造の一例を示すものである。この相変化光記録媒体では、基板の上に、第一保護層、相変化記録層、第二保護層、硫化防止層、反射層の他、記録層界面に酸化ジルコニウム (ZrO_2) を必須成分として含む酸化物層が設けられ、更に樹脂保護層を介して貼り合せ用基板が設けられている。

本発明の本質は、本発明 1～9 の要件を満たす特定の相変化光記録媒体に対し、特定の条件下で初期化を行うことで繰り返し記録初期の消去率が向上することにある。それ故、本発明 1～9 で規定する要件を満たす相変化光記録媒体であれば、例えば成膜の順序が逆になる表面記録型の相変化光記録媒体や、DVD 系の相変化光記録媒体に見られるような、貼り合せ用基板に代えて樹脂保護層を介し同一又は異なる光記録媒体が互いに 2 枚貼り合わされた相変化光記録媒体の場合などに対しても、全く同様に適用できる。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、記録可能最低線速度が $3.5\ \text{m/s}$ 、記録可能最高線速度が $14\ \text{m/s}$ という広い線速度範囲において記録可能な相変化光記録媒体の最適初期化方法を提供できる。

【実施例】

【0028】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例の相変化光記録媒体（光ディスク）は何れも、直径 $12\ \text{cm}$ 、厚さ $0.6\ \text{mm}$ で、トラックピッチ $0.74\ \mu\text{m}$ の案内溝付きポリカーボネート基板上に、スパッタリング法により、第一保護層、記録層、第二保護層、硫化防止層、反射層をこ

の順に成膜し、その上にスピコート法により樹脂保護層を成膜し、最後に同様な貼り合せ用基板（直径12cm、厚さ0.6mmのポリカーボネート基板）を貼り合せたものである。但し、本発明3～9のような酸化物層を設ける場合には、記録層を成膜する工程の前及び／又は後に、該酸化物層の成膜工程を追加した。

【0029】

実施例1

第一保護層には、ZnS（80モル%）-SiO₂（20モル%）を厚さ55nm、ZrO₂を主成分とする酸化物層には、8モル%のY₂O₃を含むZrO₂（80モル%）-TiO₂（20モル%）を厚さ3nm、記録層には、Ag₁In₄Sb₇Te₂Ge₃を厚さ11nm、第二保護層には、ZnS（80モル%）-SiO₂（20モル%）を厚さ11nm、硫化防止層には、Siを厚さ4nm、反射層には、Agを厚さ140nm成膜して光ディスクを作製し、表1の実施例1の欄に示す条件で初期化した。

初期化後、波長660nm、NA0.65のピックアップを有する光ディスク評価装置（パルステック社製DDU-1000）を用いて反射率を測定し、その周内分布、面内分布の評価を行った。また反射率測定後、記録線速度14.0m/s、線密度0.267μm/bitのもと、EFM+変調方式でランダム信号の繰り返し記録（2回）を行い、再生線速3.5m/s、再生パワー=0.7mWで記録特性（DOW1特性）、即ちジッターを評価した。このジッターとは、data to clock jitter（データ・ツー・クロック・ジッター）σを検出窓幅Twで規格化した値のことである。

また、保存信頼性を調査するため、上記ディスクを80℃85%RH恒温槽に300時間放置したのち再び記録特性を評価した。

評価結果を表2に示す。なお、評価基準は次の通りである。

反射率の周内分布については、同一周内で反射率変動幅が1%未満の場合を「均一」、1～2%の場合を「わずかに変動」、2%を超える場合を「不均一」とした。

反射率の面内分布については、各周の平均反射率に対するばらつきが、1%未満の場合を「均一」、1～2%の場合を「わずかに変動」、2%を超える場合を「不均一」とした。

DOW1特性については、ジッターが9%以下の場合を「○」、9%より大きく10%以下の場合を「△」、10%より大きい場合を「×」とした。

保存信頼性については80℃85%RH恒温槽で300時間放置した後のジッター変動が0.5%以内の場合を「○」、0.5%より大きく1.0%以下の場合を「△」、1.0%を超えてジッターが変動した場合を「×」とした。また比較例1～4については保存信頼性の評価を行わなかった。

表から分るように、本実施例ではディスク反射率の周内分布・面内分布・記録線速度14m/sにおけるDOW1特性の全ての項目において良好な結果を得ることができた。また、恒温槽に放置後も特性の劣化は見られず良好な保存信頼性を得ることができた。

【0030】

実施例2

実施例1と同じ光ディスクを用い、照射光パワー密度を16.0mW/μm²、照射光ビーム線速度を9m/sに変更した点以外は実施例1と同様の条件で初期化を行い評価した。

評価結果は表2に示す通りであり、実施例1と同様に、ディスク反射率の周内分布・面内分布・記録線速度14m/sにおけるDOW1特性・保存信頼性の全ての項目において良好な結果を得ることができた。

【0031】

実施例3

実施例1と同じ光ディスクを用い、照射光パワー密度を15.3mW/μm²、照射光ビーム送り幅を18μm/rに変更した点以外は実施例2と同様の条件で初期化を行い評価した。

評価結果は表2に示す通りであり、実施例1～2と同様に、ディスク反射率の周内分布

・面内分布・記録線速度 14 m/s における DOW1 特性・保存信頼性の全ての項目において良好な結果を得ることができた。

【0032】

実施例 4

実施例 1 と同じ光ディスクを用い、表 1 の実施例 4 の欄に示す条件で初期化を行い評価した。

評価結果は表 2 に示す通りであり、実施例 1～3 と同様に、ディスク反射率の周内分布・面内分布・記録線速度 14 m/s における DOW1 特性・保存信頼性の全ての項目において良好な結果を得ることができた。

【0033】

実施例 5

記録材料を $Ag_1In_3Sb_{7.2}Te_{2.0}Ge_4$ に変えた点以外は、実施例 1 と同様にして光ディスクを作製し、実施例 1 と同じ条件で初期化を行い評価した。

評価結果は表 2 に示す通りであり、実施例 1～4 と同様に、ディスク反射率の周内分布・面内分布・記録線速度 14 m/s における DOW1 特性・保存信頼性の全ての項目において良好な結果を得ることができた。

【0034】

実施例 6

記録材料を $Ag_1Ga_3Sb_{7.0}Te_{2.1}Ge_5$ に変えた点以外は、実施例 1 と同様にして光ディスクを作製し、実施例 1 と同じ条件で初期化を行い評価した。

評価結果は表 2 に示す通りであり、実施例 1～5 と同様に、ディスク反射率の周内分布・面内分布・記録線速度 14 m/s における DOW1 特性・保存信頼性の全ての項目において良好な結果を得ることができた。

【0035】

実施例 7

記録層の膜厚を 18 nm に変えた点以外は、実施例 1 と同様にして光ディスクを作製し、実施例 1 と同じ条件で初期化を行い評価した。

評価結果は表 2 に示す通りであり、ディスク反射率の周内分布・面内分布において僅かに変動が見られ、また記録線速度 14 m/s における DOW1 特性（ジッター）も 9% を超えてしまったが、ディスク全体の特性としては比較的良好な結果を得ることができた。

【0036】

実施例 8

ZrO_2 を主成分とする酸化物層を設けなかった点以外は、実施例 1 と同様にして光ディスクを作製し、実施例 1 と同じ条件で初期化を行い評価した。

評価結果は表 2 に示す通りであり、記録線速度 14 m/s における DOW1 特性・保存信頼性の 2 項目については良好であったが、ディスク反射率の周内分布・面内分布においては僅かに変動が見られた。

【0037】

実施例 9

ZrO_2 を主成分とする酸化物層の膜厚を 20 nm にした点以外は、実施例 1 と同様にして光ディスクを作製し、実施例 1 と同じ条件で初期化を行い評価した。

評価結果は表 2 に示す通りであり、ディスク反射率の周内分布・面内分布については良好であったが、記録線速度 14 m/s における DOW1 特性、及び保存信頼性の 2 項目については劣化してしまった。

【0038】

実施例 10

ZrO_2 を主成分とする酸化物層の膜厚を 8 nm にした点以外は、実施例 1 と同様にして光ディスクを作製し、実施例 1 と同じ条件で初期化を行い評価した。

評価結果は表 2 に示す通りであり、ディスク反射率の周内分布・面内分布・記録線速度 14 m/s における DOW1 特性の項目については良好であったが、保存信頼性は劣化し

てしまった。

【0039】

比較例 1

実施例 1 と同じ光ディスクを用い、照射光ビーム線速度を 6 m/s に変えた点以外は実施例 1 と同様にして初期化を行い評価した。

評価結果は表 2 に示す通りであり、ディスク反射率の周内分布・面内分布は均一であったが、記録線速度 14 m/s における DOW1 特性は改善されなかった。

【0040】

比較例 2

実施例 1 と同じ光ディスクを用い、照射光ビーム線速度 14 m/s に変えた点以外は実施例 1 と同様にして初期化を行い評価した。

評価結果は表 2 に示す通りであり、ディスク反射率の周内分布・面内分布が不均一で反射率の変動が見られ、また記録線速度 14 m/s における DOW1 特性も改善されなかった。

【0041】

比較例 3

実施例 1 と同じ光ディスクを用い、表 1 の比較例 3 の欄に示す条件で初期化を行い評価した。

評価結果は表 2 に示す通りであり、ディスク反射率の周内分布・面内分布が不均一で反射率の変動が見られ、また記録線速度 14 m/s における DOW1 特性も改善されなかった。

【0042】

比較例 4

実施例 1 と同じ光ディスクを用い、表 1 の比較例 4 の欄に示す条件で初期化を行い評価した。

評価結果は表 2 に示す通りであり、ディスク反射率の周内分布・面内分布が不均一で反射率の変動が見られ、また記録線速度 14 m/s における DOW1 特性も改善されなかった。

【0043】

【表 1】

	照射光パワー密度 (mW/μm ²)	出力 (mW)	光源 (μm ²)	照射光ビーム線速度 (m/s)	照射光ビーム送り幅 (μm/r)
実施例 1	17.3	1300	75	11.0	37
実施例 2	16.0	1200	75	9.0	37
実施例 3	15.3	1150	75	9.0	18
実施例 4	17.5	840	48	11.0	15
実施例 5	17.3	1300	75	11.0	37
実施例 6	17.3	1300	75	11.0	37
実施例 7	17.3	1300	75	11.0	37
実施例 8	17.3	1300	75	11.0	37
実施例 9	17.3	1300	75	11.0	37
実施例 10	17.3	1300	75	11.0	37
比較例 1	17.3	1300	75	6.0	37
比較例 2	17.3	1300	75	14.0	37
比較例 3	10.7	800	75	60.0	37
比較例 4	9.0	900	100	6.0	37

【0044】

【表 2】

	反射率の周内分布	反射率の面内分布	14m/s記録における DOW1特性	保存信頼性
実施例 1	均一	均一	○	○
実施例 2	均一	均一	○	○
実施例 3	均一	均一	○	○
実施例 4	均一	均一	○	○
実施例 5	均一	均一	○	○
実施例 6	均一	均一	○	○
実施例 7	わずかに変動	わずかに変動	△	○
実施例 8	均一	均一	○	△
実施例 9	均一	均一	△	×
実施例 10	わずかに変動	わずかに変動	○	○
比較例 1	均一	均一	×	—
比較例 2	不均一	不均一	×	—
比較例 3	不均一	不均一	×	—
比較例 4	不均一	不均一	×	—

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図 1】結晶化限界速度を説明するための図。

【図 2】実施例 1 の光ディスクを線速度、送り幅一定で初期化後に記録線速度 14 m/s で記録を行った時の、DOW1 特性の初期化用照射光パワー密度依存性を示す図。

【図 3】実施例 1 の光ディスクを照射光ビームのスポットサイズと、送り幅一定で初期化後に記録線速度 14 m/s で記録を行った時の、DOW1 特性の照射光ビーム線速度依存性を示す図。

【図 4】実施例 1 及び 5 の光ディスクを照射光ビーム線速度一定で各照射光パワー密度において初期化後、記録線速度 14 m/s で記録を行った時の、DOW1 特性の照射光ビーム送り幅依存性を示した図。

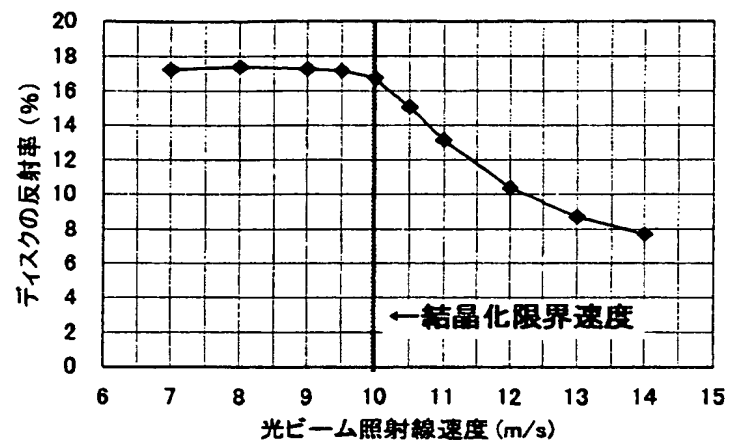
【図 5】本発明における実施形態の構造の一例を示す図。

【図 6】本発明における実施形態の構造の他の例を示す図。

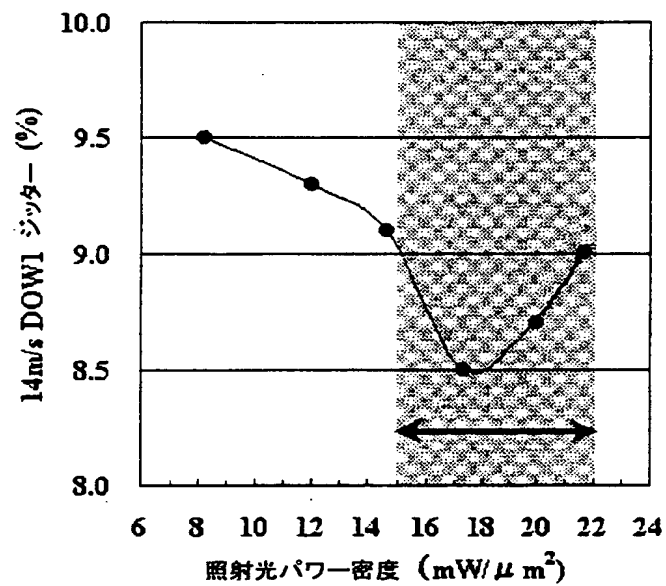
【図 7】本発明における実施形態の構造の更に他の例を示す図。

【書類名】 図面

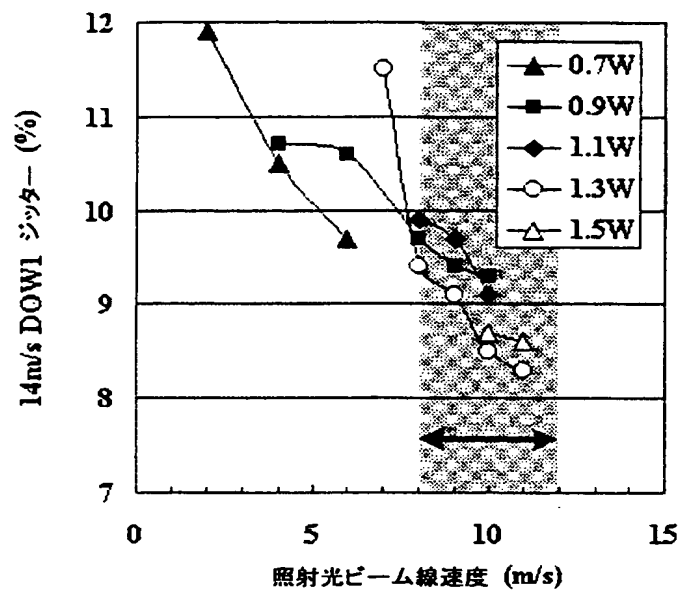
【図 1】



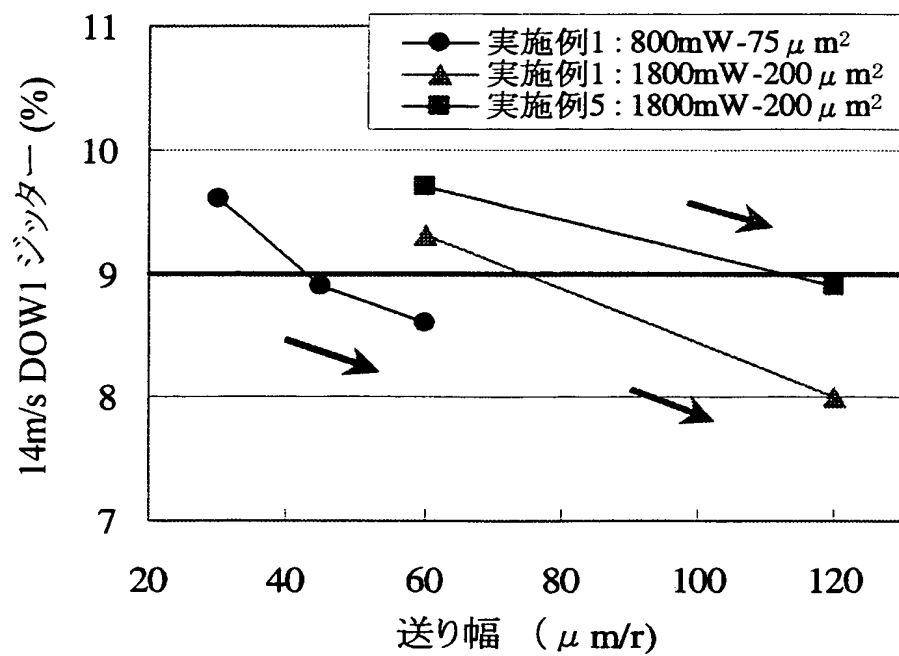
【図 2】



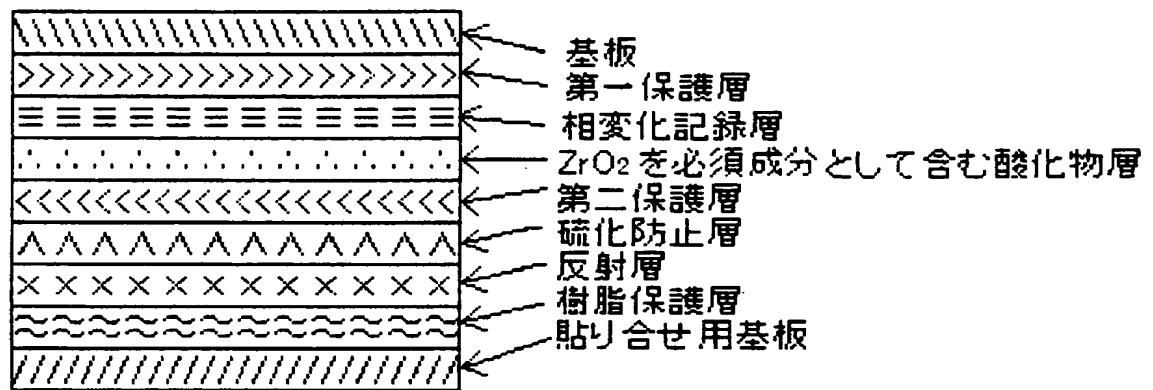
【図 3】



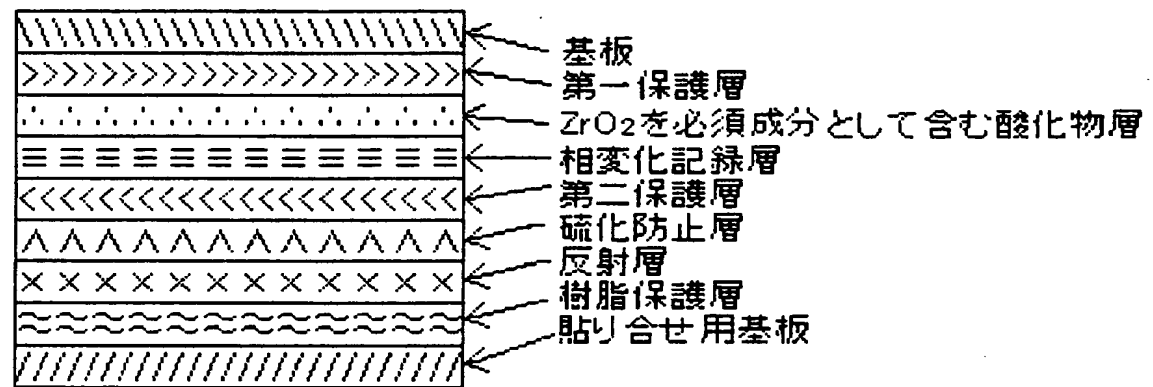
【図 4】



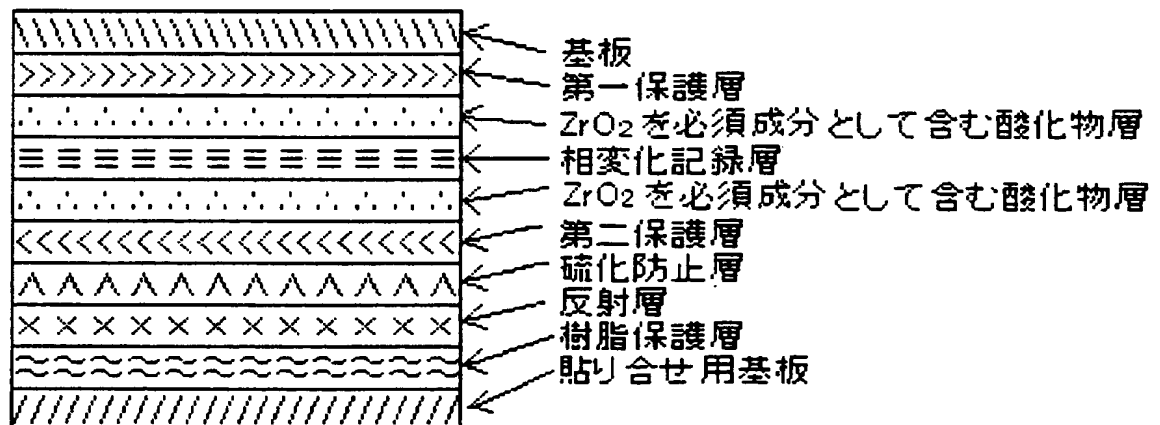
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 記録可能最低線速度が 3.5 m/s 、記録可能最高線速度が 14 m/s という広い線速度範囲において記録可能な相変化光記録媒体の最適初期化方法の提供。

【解決手段】 案内溝が設けられた透明基板上に、少なくとも第一保護層、組成式 $\text{Ag}_\alpha \text{X}_\beta \text{Sb}_\delta \text{Te}_\epsilon \text{Ge}_\gamma$ で示される材料からなる記録層、第二保護層、反射層を有する相変化光記録媒体に対し、照射光パワー密度 $15 \sim 22 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ 、照射光ビーム線速度 $8 \sim 12 \text{ m/s}$ の条件で初期化する初期化方法。

上記組成式中、XはGa、In、Tl、Pb、Sn、Bi、Cd、Hg、Mn、Dy、Cu、Auから選ばれた少なくとも1種の元素であり、 α 、 β 、 δ 、 ϵ 、 γ は原子%、 $\alpha + \beta + \delta + \epsilon + \gamma = 100$ 、 $0 \leq \alpha \leq 2$ 、 $0 \leq \beta \leq 10$ 、 $60 \leq \delta \leq 80$ 、 $0 \leq \epsilon \leq 30$ 、 $1 \leq \gamma \leq 10$ 、 α 、 β の少なくとも一方が0よりも大きい場合には、 $5 \leq \alpha + \beta + \gamma \leq 9$ である。

【選択図】

図2

特願 2 0 0 3 - 3 7 1 0 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー